

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/42		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/60044 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1999 (25.11.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01505</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Mai 1999 (19.05.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 22 468.0 19. Mai 1998 (19.05.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ASH-LAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST GMBH [DE/DE]; Werk Wülfrath, Dieselstrasse 35-41, D-42489 Wülfrath (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUHLMANN, Peter [DE/DE]; Zwingenberger Weg 46, D-42489 Wülfrath (DE). WINTER, Reinhard [DE/DE]; Maikammer 14, D-42489 Wülfrath (DE).</p> <p>(74) Anwalt: VOSSIUS & PARTNER; Siebertstrasse 4, D-81675 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	
<p>(54) Title: ALKYL RESIN EMULSIONS AND UTILIZATION OF THE SAME</p> <p>(54) Bezeichnung: ALKYDHARZEMULSIONEN UND DEREN ANWENDUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Described is a two-component water paint system enabling process-reliable, practically bubble-free paint coatings with a thickness of at least 120 µm. The water paint system comprises an aqueous emulsion of a hydroxy-functional alkyl resin, whereby the latter can be obtained from an oleic or fatty acid component, a polyvalent alcohol, a polyether polyol having a molecular weight of 400 to 8,000, a monobasic carboxylic acid and a dicarboxylic acid or the anhydride thereof.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Beschrieben wird ein Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem mit dem sich prozeßsicher im wesentlichen blasenfreie Lackschichten mit einer Dicke von mindestens 120 µm herstellen lassen. Das Wasserlacksystem umfaßt eine wäßrige Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes, wobei das hydroxyfunktionelle Alkydharz aus einer Öl- oder Fettsäurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid erhältlich ist.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Alkydharzemulsionen und deren Anwendungen

Die Erfindung betrifft ein Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Bei herkömmlichen wäßrigen 2-Komponenten-Polyurethanlacken bildet sich aus der Nebenreaktion des Isocyanates mit Wasser CO_2 , welches zu unerwünschter Blasenbildung in der Lackschicht führt. Nach dem derzeitigen Stand der Technik lassen sich mit derartigen Systemen je nach Grad der Pigmentierung und den Trocknungsbedingungen Schichtdicken von maximal 60 - 80 μm prozeßsicher herstellen. Dagegen zeichnet sich das erfindungsgemäße Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem besonders durch eine geringe Blasenempfindlichkeit aus. Dadurch lassen sich Schichtdicken von mindestens 120 μm , meistens sogar von mindestens 150 μm ohne unerwünschte Blasenbildung erzielen.

Wasserverdünnbare Lacke haben aufgrund ökologischer Probleme und dem damit verbundenen Zwang zur Reduzierung von Lösungsmittelemissionen weite Verbreitung gefunden und haben in

1 vielen Bereichen die lösungsmittelhaltigen Anstriche und Be-
schichtungen ersetzt.

5 In Bereichen mit höchsten Anforderungen an Wetterbeständigkeit,
bestens bewährt. Diese Zwei-Komponenten-Systeme bestehen aus
einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente, die
erst kurz vor der Verarbeitung gemischt werden. Als Isocya-
10 natkomponenten werden üblicherweise oligomere Polyisocyanate
z.B. auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isopho-
rondiisocyanat eingesetzt. Als Polyolkomponente werden
hauptsächlich hydroxyfunktionelle Polyacrylat-Primär- und
Sekundärdispersionen, wasserlösliche oder wasseremulgierbare
15 Polyester und hydroxyfunktionelle Polyurethandispersionen
eingesetzt.

20 Diese Lacksysteme werden mehr und mehr z.B. in der Fahr-
zeuglackierung und in der Kunststoff- und Möbellackierung
eingesetzt. Einer weiteren Verbreitung stand bisher in
vielen Fällen das Problem mangelnder Prozeßsicherheit entge-
gen. Insbesondere bei hohen Schichtdicken und ungünstigen
klimatischen Bedingungen, wie z.B. hoher Luftfeuchtigkeit,
25 tritt bei der Trocknung starke Blasenbildung durch CO₂-Ent-
wicklung aus der Nebenreaktion des Isocyanates mit Wasser
auf.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Zwei-Kompo-
nenten-Wasserlacksystem zur Verfügung zu stellen, das eine
geringe Neigung zur Blasenbildung aufweist und das geeignet
ist blasenfreie Lackschichten mit einer Dicke von mindestens
120 µm, bevorzugt von mindestens 150 µm, herzustellen.

35 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Zwei-Komponenten-Wasser-
lacksystem, das eine Isocyanatkomponente und eine wäßrige
Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes umfaßt. Das
hydroxylfunktionelle Alkydharz ist erhältlich aus einer Öl-

1 oder Fettsäurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem
Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000,
einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw.
deren Anhydrid.

5 Die erfindungsgemäßen Wasserlacke eignen sich für verschie-
dene Untergründe wie z.B. Kunststoff, Metall und Holz.

10 Weiterhin stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung
der erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Wasserlacksysteme
zur Verfügung, umfassend

1. Bereitstellung einer Isocyanatkomponente,

2. Herstellung einer wäßrigen Emulsion eines hydroxyfunk-
tionellen Alkydharzes umfassend

15 a) Umsetzung einer Öl- oder Fettsäurekomponente, eines
mehrwertigen Alkohols, eines Polyetherpolyols mit
einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer ein-
basigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. de-
ren Anhydrid zu einem hydroxyfunktionellen Alkyd-
harz,

20 b) Neutralisation des Alkydharzes mit Ammoniak oder
Aminen,

c) Emulgieren des Alkydharzes in Wasser.

25 Alkydharzemulsionen ähnlicher Form sind bereits prinzipiell
beschrieben z.B. in der Patentschrift US-A-3,442,835, werden
aber bisher ausschließlich als Bindemittel in luft- und
ofentrocknenden Einkomponentenlacken eingesetzt. Ein-Kompo-
nenten- und Zwei-Komponentenlacke unterscheiden sich insbe-
sondere im Qualitätsniveau wesentlich voneinander. Zweikom-
ponenten-Polyurethanlackierungen sind sowohl in den mechani-
schen Eigenschaften, wie Elastizität und Härte, aber auch in
den Beständigkeiten gegen Wetter, Lösungsmittel und Um-
welteinflüsse den lufttrocknenden Einkomponentenlackierungen
30 auf Alkydbasis deutlich überlegen (s. Farbe & Lack 2/98,
auf Alkydbasis deutlich überlegen (s. Farbe & Lack 2/98,
Seite 85).

1 Das erfindungsgemäße Alkydharz wird aus einer Öl- oder Fett-
säurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem Poly-
etherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000,
5 einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw.
deren Anhydrid hergestellt.

Vorzugsweise enthält das Alkydharz 10 bis 70 Gew.-%, insbe-
sondere 15 bis 40 Gew.-% einer Öl- oder Fettsäurekomponente,
10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% eines mehr-
wertigen Alkohols mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen, 3 bis 15
Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-% eines Polyetherpolyols
mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, insbesondere
1000 bis 6000, 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%
15 einer einbasigen Carbonsäure mit 6 bis 18 Kohlenstoffato-
men und 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%
einer Dicarbonsäure mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder de-
ren Anhydrid. Gegebenenfalls kann bei der Herstellung des
hydroxyfunktionellen Alkydharzes bis zu 10 Gew.-% einer
20 mehrbasigen Carbonsäure, wie z.B. Trimellithsäure oder deren
Anhydrid vorhanden sein.

Als Öl- oder Fettsäurekomponente werden bevorzugt natürliche
Öle oder deren Fettsäuren, insbesondere nicht-trockende Öle
oder deren Fettsäuren, die sich durch gute Wetterbeständig-
keit und geringe Vergilbungsneigung auszeichnen verwendet.
25 Die erfindungsgemäß verwendeten nicht-trocknenden Öle umfas-
sen alle natürlich vorkommenden Öle, die üblicherweise bei
der Herstellung von Alkydharzen verwendet werden. Der Aus-
druck "nicht-trocknendes Öl" bedeutet dabei ein Triglycerid
30 von Fettsäuren, die üblicherweise 10 bis 24 Kohlenstoffatome
pro Molekül besitzen und eine Jodzahl von <110 aufweisen.
Gemische sind von der Erfindung mitumfaßt.

35 Geeignete Öle schließen pflanzliche Öle, wie Aprikosen-
kernöl, Erdnußöl, Kapoköl, Kokosöl, Mandelöl, Olivenöl,
Palmöl, Rizinusöl ein. Bevorzugt ist Erdnußöl, Kokosöl,
Rizinusöl.

1 Die erfindungsgemäß verwendete Menge Öl kann von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 40 Gew.-% des Endprodukts variieren.

5 10 Der Ausdruck Öle schließt auch Ester von Fettsäuren mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen mit Triolen, wie Trimethylolethan, Trimethylolpropan ein, wobei das Molverhältnis von Fettsäure zu Triol 3:1 beträgt. Gemäß der vorliegenden Erfindung können die Öle als solche oder als esterbildende Vorstufen, wie Fettsäuren und Triole eingesetzt werden, wobei der Ester in situ gebildet wird. Ferner können Gemische verschiedener Öle als Öl- oder Fettsäurekomponente eingesetzt werden.

15 20 25 Die einbasige Carbonsäure, die erfindungsgemäß verwendet wird, besitzt 6 bis 18 Kohlenstoffatome pro Molekül und schließt gesättigte aliphatische Säuren, gesättigte cycloaliphatische Säuren und aromatische Säuren ein. Typische Beispiele sind Isodecansäure, Isooctansäure, Cyclohexansäure, Cyclopentansäure, Benzoësäure, p-tert.-Butylbenzoësäure und langkettige Fettsäuren, abgeleitet von Stoffen, wie Kokosnussöl, Palmkernöl, Babassuöl und anderen auf dem Fachgebiet bekannten Fetten und Ölen. Ebenso können Gemische dieser Säuren verwendet werden. Vorzugsweise werden Benzoësäure und p-tert.-Butylbenzoësäure verwendet. Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten Säuren beträgt etwa 0 bis etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 20 Gew.-% des Alkydharzes. Gemische der einbasigen Carbonsäure sind von der Erfindung mitumfaßt.

30 35 Die erfindungsgemäß verwendeten Dicarbonsäuren oder ihre Anhydride besitzen 4 bis 10 Kohlenstoffatome pro Molekül und schließen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Dicarbonsäuren und ihre Anhydride ein. Beispiele für diese Säuren bzw. Anhydride sind Maleinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure und Phthalsäure bzw. die Anhydride dieser Ver-

1 bindungen. Die Mengen, die erfindungsgemäß verwendet werden, betragen etwa 10 bis etwa 35 Gew.-%, vorzugsweise etwa 15 bis etwa 30 Gew.-% des Alkydharzes. Besonders bevorzugt werden Phthalsäure, Isophthalsäure und Adipinsäure als Dicarbonsäure bzw. Anhydrid verwendet. Gemische der Dicarbonsäure sind erfindungsgemäß mitumfaßt.

10 Die erfindungsgemäß verwendeten mehrwertigen Alkohole besitzen wenigstens 2, jedoch nicht mehr als 6 Hydroxylgruppen pro Molekül und 2 bis 8 Kohlenstoffatome. Beispiele dieser mehrwertigen Alkohole schließen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbitol, Mannitol und ähnliche mehrwertige Alkohole, die zur Herstellung von Alkydharzen verwendet werden können, ein. Gemische dieser mehrwertigen Alkohole können verwendet werden. Besonders bevorzugte mehrwertige Alkohole sind Glycerin, Pentaerythrit und Trimethylolpropan. Gemische mehrwertiger Alkohole liegen im Rahmen der Erfindung.

20 Zur besseren Emulgierbarkeit werden in das Alkydharz etwa 3 bis etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3 bis etwa 8 Gew.-% Polyetherpolyole, wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetrahydrofuran einkondensiert. Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäß verwendeten Polyoxyethylenglykole eine lange Kette wiederkehrender Oxyethyleneinheiten mit einer Hydroxylgruppe an jedem Ende der Kette. Das bevorzugte mittlere Molekulargewicht der verwendeten Polyglykole beträgt etwa 400 bis etwa 8000, vorzugsweise etwa 1000 bis etwa 6000. Gemische von Polyetherpolyolen sind erfindungsgemäß mitumfaßt.

25 Wie in der Alkydharzchemie üblich, kann das Alkydharz nach dem Einstufen- oder Zweistufenverfahren hergestellt werden.

30 35 Beim Einstufenverfahren werden Öl- oder Fettsäurekomponente, Monocarbonsäure, mehrwertige Carbonsäure, bzw. das Anhydrid

1 mit den Polyalkoholen und dem Polyetheralkohol bei Temperaturen von 180 bis 260°C so lange verestert, bis eine Säurezahl von 3 bis 80 KOH/g, bevorzugt von 8 bis 20 KOH/g, erreicht ist.

5 Beim Zweistufenverfahren geht man üblicherweise vom natürlich vorkommenden Öl aus und setzt dieses bei Temperaturen von 180 bis 260°C mit Polyalkoholen, um bis der gewünschte Umesterungsgrad erreicht ist. In der zweiten Stufe wird unter Wasserabspaltung dieses Reaktionsprodukt mit den Mono- und Polycarbonsäuren sowie dem Polyetheralkohol bei 200°C bis 260°C verestert, bis eine Säurezahl von 3 bis 80 mg KOH/g, bevorzugt von 8 bis 20 KOH/g, erreicht ist. Die Säurezahl kann nach einem Verfahren gemäß DIN 53402 ermittelt 10 werden.

15 Für den Fall, daß die Öl- oder Fettsäurekomponente *in situ* aus Vorstufen, z.B. Fettsäure und Triol, gebildet wird, ist ein Einstufenverfahren bevorzugt.

20 Vorzugsweise liegt der Hydroxylgehalt des erfindungsgemäßen Alkydharzes bei 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Alkydharz. Harze mit niedrigem Hydroxylgehalt benötigen geringere Mengen des teuren Isocyanates zur Härtung, während Harze mit höherem Hydroxylgehalt höhere Isocyanatmengen benötigen, 25 sich aber durch höhere Chemikalienbeständigkeit auszeichnen. Der Hydroxylgehalt kann, wie auf dem Fachgebiet üblich, durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid bestimmt werden.

30 Zur Erhöhung des Ausgangs-Molekulargewichts und zur Verbeserung der physikalischen Trocknung bzw. zur schnelleren An- trocknung kann das Alkydharz mit Isocyanaten vorvernetzt werden. Bei der Modifizierung des hydroxyfunktionellen Alkydharzes mit Isocyanat sollen jedoch nicht mehr als 30 % 35 der verfügbaren Hydroxylgruppen umgesetzt werden.

1 Zur Modifizierung des hydroxyfunktionellen Alkydharzes durch
Vorvernetzung mit Isocyanat können Mono-, Di- oder Tri-
isocyanate alleine, oder im Gemisch eingesetzt werden. Bei-
spiele für die erfindungsgemäß verwendeten Isocyanate
5 schließen Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, 3-
Phenyl-2-ethylendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Cu-
mol-2,4-diisocyanat, 4-Methoxy-1,3-diphenyldiisocyanat, 4-
Chlor-1,3-phenyldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocya-
nat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-
10 diisocyanat, 4-Brom-1,3-phenyldiisocyanat, 4-Ethoxy-1,3-phe-
nyldiisocyanat, 2,4'-Diisocyanatodiphenylether, 5,6-Dime-
thyl-1,3-phenyldiisocyanat, 2,4-Dimethyl-1,3-phenyldiisocya-
nat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether, 4,6-Dimethyl-1,3-phe-
nyldiisocyanat, 9,10-Anthracendiisocyanat, 2,4,6-Toluoltri-
15 isocyanat, 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether, 1,4-Tetrame-
thylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,10-Decame-
thylendiisocyanat, 1,3-Cyclohexyldiisocyanat, 4,4'-Methy-
len-bis(cyclohexylisocyanat), Xyoldiisocyanat, 1-Isocya-
nato-3-methylisocyanato-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isopho-
20 ronodiisocyanat), 1,3-Bis(isocyanato-1-methylethyl)-benzol
(m-TMXDI), 1,4-Bis(isocyanato-1-methylethyl)benzol (p-TMXDI)
ein. Bevorzugt werden Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-di-
isocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-
25 2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat, 1,6-Hexa-
methylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat erfindungsgemäß
eingesetzt. Die Umsetzung mit Isocyanat erfolgt üblicher-
weise im Temperaturbereich von 10° bis 70°C, vorzugsweise
20° bis 50°C.

30 Die erfindungsgemäß beanspruchten Alkydharze sind nach Neu-
tralisation mit Ammoniak oder Aminen ohne Zusatz von Lö-
sungsmitteln in Wasser emulgierbar. Die resultierenden Emul-
sionen haben üblicherweise einen Feststoffgehalt von 20 bis
70 %, vorzugsweise 30 bis 55 % und einen pH-Wert von 6 bis
35 9.

1 Die Neutralisation kann durch Zugabe einer kleinen Menge
eines Neutralisationsmittels erreicht werden, wobei ein Teil
oder alle Säuregruppen im Harz neutralisiert werden.

5 Geeignete Neutralisationsmittel, die erfindungsgemäß verwen-
det werden können, schließen Ammoniak, Ammoniumhydroxid und
primäre, sekundäre und tertiäre Mono- oder Polyamine, ein-
schließlich Hydroxyamine und insbesondere niedere Alkylamine
10 ein, wie Ethylamin, Butylamin, Dimethylamin, Diethylamin,
Dimethylethylamin, Dimethylisopropylamin, Diethanolamin,
Triethanolamin, Aminopropanol, Dimethylaminopropanol, Tribu-
tylamin, Triethylamin, Triisopropanolamin, Ethanolamin, Di-
methylethanolamin oder Butanolamin. Amine die bei Temperatu-
15 ren unter 180°C, vorzugsweise 120°C flüchtig sind, sind be-
vorzugt. Besonders bevorzugte Amine sind Ammoniak, Triethyl-
amin, Dimethylethylamin, Dimethylisopropylamin, Dime-
thylethanolamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin,
Aminopropanol oder Dimethylaminopropanol. Die Amine können
20 in unverdünnter Form zugegeben werden, wobei im wesentlichen
wasserfreie neutralisierte Harzprodukte erhalten werden, die
praktisch unbegrenzt in Wasser verdünnt oder dispergiert
werden können. Alternativ können die Harze durch Zugabe
einer wäßrigen Lösung oder Dispersion von Aminen neutrali-
25 siert werden. Ebenso können anorganische Neutralisationsmit-
tel, wie Kalium- oder Natriumhydroxid oder Carbonate verwen-
det werden. Auch Gemische von Neutralisationsmitteln können
verwendet werden.

30 Das Harz wird dann auf eine gewünschte Viskosität in Wasser
eingestellt, wobei eine wäßrige Dispersion mit 5 bis 55
Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 55 Gew.-% Harzfeststoff (nicht
flüchtig) erhalten wird.

35 Die beschriebenen Alkydharzemulsionen lassen sich an-
schließend mit denen in der Lackindustrie üblichen Zu-
schlagsstoffen, wie Pigmenten, Füllstoffen und Hilfsstoffen

1 zu pigmentierten oder unpigmentierten Stammlacken formulieren.

5 Diese Alkydemulsionen zeichnen sich durch hervorragende Stabilität in pH-Wert-Bereichen von 6 bis 9 aus und sind sehr gut zur Formulierung wässriger Zwei-Komponenten-Lacke geeignet.

10 Kurz vor der Verarbeitung wird dem Stammlack der Härter, das heißt das Isocyanat, zugesetzt und entweder von Hand oder maschinell homogen vermischt. Als Isocyanat eignen sich die als Vorvernetzer aufgezählten Verbindungen. Besonders geeignet sind jedoch oligomere Polyisocyanate, wie sie auch in konventionellen lösungsmittelhaltigen 2K-PUR-Lacken eingesetzt werden. Es handelt sich dabei beispielsweise um Präaddukte, Isocyanurate, Uretdione, Allophante usw. auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Toluylendiisocyanat. Daneben sind auch oligomere Polyisocyanate geeignet, die hydrophile Komponenten enthalten, und speziell für den Einsatz in Wasserlacksystemen konzipiert wurden. Derartige Isocyanatkomponenten sind z.B. in den Patenten EP 0 540 958 B1, EP 0 645 410 B1, EP 0 754 713 A2, EP 0 697 424 A1 beschrieben.

25 Zur Verbesserung der Einarbeitung bzw. zur Verringerung der Viskosität kann der Isocyanatkomponente ein organisches Lösungsmittel, wie z.B. ein Ester, ein Keton oder ein alkylierter Ester mehrwertiger Alkohole oder oligomerer Polyglykole, wie Methoxypropylacetat, Methoxydiglykolacetat usw. zugesetzt werden. Üblicherweise liegt die verwendete Lösungsmittelmenge im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Isocyanat.

30 Das Mischungsverhältnis von Stammlack und Isocyanat-Härter richtet sich nach dem Gehalt der Hydroxylgruppen in der Polyolkomponente und dem NCO-Gehalt in der Isocyanatkomponente. Die stöchiometrischen Verhältnisse werden nach dem

1 sogenannten Isocyanat-Grundwert berechnet. Dieser definiert
die Menge an Polyisocyanat die 100 Gewichtsteilen der hydro-
xylgruppenhaltigen Komponenten äquivalent sind.

5 Isocyanat Grundwert =
$$\frac{42 \times 100 \times \text{OH \% in der Polyolkomponente}}{17 \times \text{NCO \% in der Isocyanatkomponente}}$$

10 In der Praxis hat dieser Isocyanat-Grundwert die Bedeutung
eines Richtwertes. Je nach gewünschten Eigenschaften des
Lacksystems kann die Härtermenge stark variiert werden. In
Wasserlacken setzt man üblicherweise deutlich höhere Isocya-
natmengen ein, da z.B. Isocyanat zum Teil mit Wasser zu Po-
lyharnstoffen reagiert und dann nicht mehr zur Vernetzung
mit der Polyolkomponente zur Verfügung steht.

15 Diese Mischung hat je nach Zusammensetzung bei Raumtempera-
tur eine Verarbeitungszeit von 10 min bis zu 6 h. Die Aus-
härtung des Lackes erfolgt entweder bei Raumtemperatur oder
unter forcierten Trocknungsbedingungen wie Erhitzen. Die Re-
aktion lässt sich mit den in der Polyurethanchemie üblichen
20 Katalysatoren wie z.B. Metallsalzen, Aminen usw. beschleuni-
gen.

25 Überraschenderweise lassen sich mit den erfindungsgemäßen
Zwei-Komponenten-Wasserlacksystemen Lackschichten von über
120 μm und sogar über 150 μm ohne Blasenbildung auch unter
klimatisch ungünstigen Trocknungsbedingungen wie höherer
Luftfeuchtigkeit erreichen. Somit lassen sich mit den erfin-
dungsgemäßen Systemen sehr hochwertige Lackierungen herstel-
len, die denen, die mit konventionellen lösungsmittelhalti-
gen 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken hergestellten werden,
30 insbesondere in Bezug auf Beständigkeit und mechanische
Eigenschaften, z.B. Härte, Elastizität, Haftung usw. gleich-
kommen.

1 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

5 100 g Erdnußöl, 38 g Polyethylenglykol, 78 g para-tert-Bu-
tylbenzoësäure, 75 g Pentaerythrit werden 3 h bei 230°C er-
hitzt. Anschließend werden 126 g Phthalsäureanhydrid und 38
10 g Pentaerythrit zugegeben und das Reaktionsgemisch unter
Wasserabspaltung bei Temperaturen von 180 bis 250°C so lange
verestert, bis eine Säurezahl von 10 bis 20 mg KOH/g er-
reicht ist.

15 Das Reaktionsgemisch wird mit Triethylamin neutralisiert und
in 550 g Wasser emulgiert. Es entsteht eine feinteilige
Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% und
einem pH-Wert von ca. 7.

Beispiel 2

20 Mit der im Beispiel 1 beschriebenen Alkydharzemulsion wird
nach der folgenden Rezeptur ein Weißlack hergestellt.

- A 33,3 Gew.-Teile Alkydemulsion aus Beispiel 1
- B 27,8 Gew.-Teile Titandioxid
- 25 C 0,7 Gew.-Teile Dispergieradditiv
- E 26,7 Gew.-Teile Alkydemulsion aus Beispiel 1
- F 8,5 Gew.-Teile Wasser

30 Die Mischung A, B, und C wird über eine Rührwerkskugelmühle
dispergiert. Anschließend werden die Komponenten E und F zu-
gemischt.

Beispiel 3

35 Der nach Beispiel 2 hergestellte Stammlack wird im Verhältnis 4:1 bezogen auf das Gewicht mit einem Isocyanathärter
der Zusammensetzung

1

70 Gew.-Teile Polyisocyanat basierend auf Hexamethylen-di-isocyanat und

30 Gew.-Teile Methoxypropylacetat

5

gemischt.

10

Die Lack/Härtermischung hat eine Verarbeitungszeit von ca. 4 h und läßt sich bis zu einer Trockenschichtdicke von 180 µm verarbeiten, ohne daß es zu unerwünschter Blasenbildung durch CO₂-Entwicklung kommt. Die Trocknung erfolgt über Nacht oder forciert in ca. 30 min bei 80 bis 100°C. Geeignete Untergründe sind z.B. Kunststoff, Metall und Holz.

Beispiel 4

15

Klarlack-Alkydemulsionsbasis als Möbel- oder Parkettlack

87 g Alkydemulsion aus Beispiel 1

2 g Verlaufsadditive

20

2 g Butyldiglykolacetat und

9 g Wasser

werden homogen vermischt.

25

Vor der Verarbeitung wird die Isocyanatkomponente aus Beispiel 2 im Verhältnis 3:1 zugemischt.

30

Der Lack läßt sich bis zu einer Trockenschichtdicke von 150 µm blasenfrei verarbeiten. Die Verarbeitungszeit beträgt ca. 4 h. Die Härtungszeit beträgt bei Raumtemperatur ca. 15 h. Forcierte Trocknung bei ca. 80°C ist möglich.

1

Patentansprüche

1. Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem, umfassend eine Isocyanatkomponente und eine wäßrige Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkydharz aus einer Öl- oder Fettsäurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid erhältlich ist.
2. Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxyfunktionelle Alkydharz einen Hydroxylgehalt von 1 bis 8 Gew.-% aufweist.
3. Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxyfunktionelle Alkydharz durch Umsetzung mit Isocyanat zusätzlich modifiziert ist.
4. Verfahren zur Herstellung eines Zwei-Komponenten-Wasserlacksystems nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend
 1. Bereitstellung einer Isocyanatkomponente,
 2. Herstellung einer wäßrigen Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes umfassend:
 - a) Umsetzung einer Öl- oder Fettsäurekomponente, eines mehrwertigen Alkohols, eines Polyetherpolyols mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid zu einem hydroxyfunktionellen Alkydharz,
 - b) Neutralisation des hydroxyfunktionellen Alkydharzes mit Ammoniak oder Amin,
 - c) Emulgieren des hydroxyfunktionellen Alkydharzes in Wasser.

15

1 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
das Alkydharz zusätzlich mit Isocyanat umgesetzt wird.

5

10

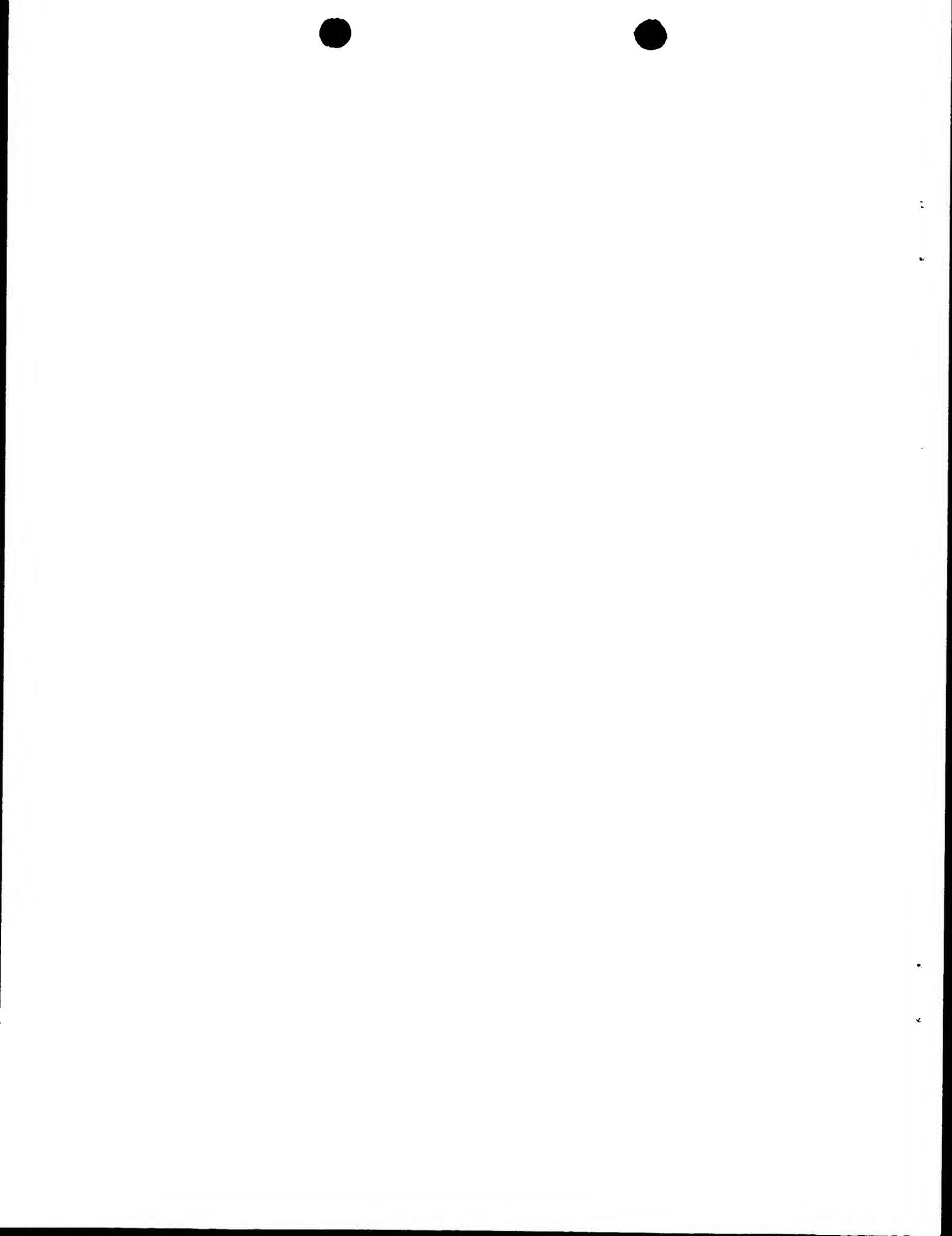
15

20

25

30

35



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. I Application No

PCT/DE 99/01505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 08 188 A (ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST) 22 September 1994 (1994-09-22) page 6, line 12 - line 23 page 4, line 27 - line 40 ---	1, 4
X	US 3 639 315 A (RODRIGUEZ) 1 February 1972 (1972-02-01) column 1, line 51 -column 4, line 31; claims 1-3; examples ---	1-5
X	FR 2 020 131 A (REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE) 10 July 1970 (1970-07-10) page 1, line 32 -page 7, line 20; claim 1; examples 4,23 ---	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

1 November 1999

08/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 99/01505

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 002 488 A (VIANOVA KUNSTHARZ) 27 June 1979 (1979-06-27) page 2, line 22 -page 5, line 13; examples ----	1
A	WO 93 09157 A (BAYER) 13 May 1993 (1993-05-13) page 5, line 22 -page 10, line 20 page 14, line 32 -page 16, line 34 -----	1

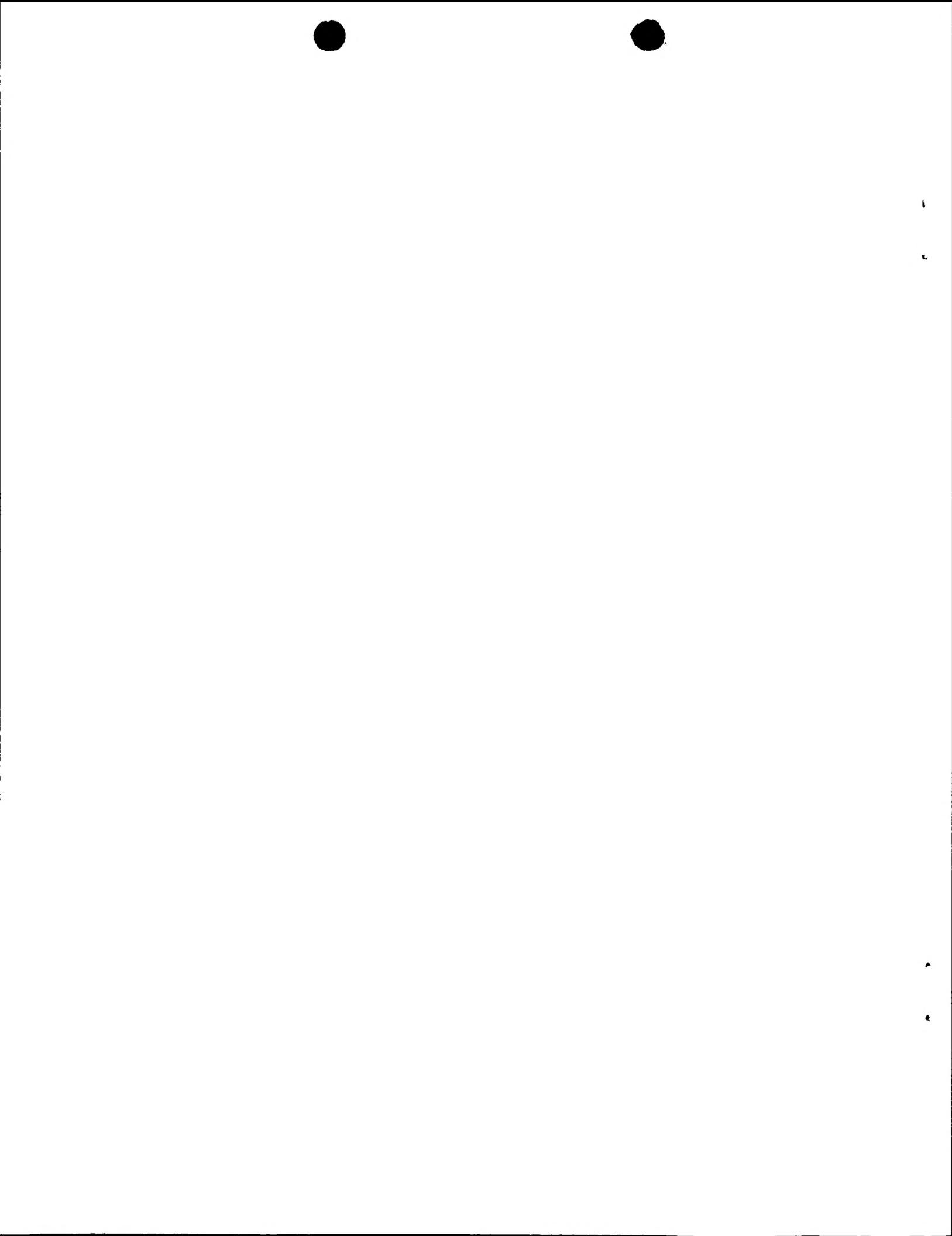
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/01505

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4308188	A	22-09-1994	EP	0620239 A	19-10-1994
US 3639315	A	01-02-1972		NONE	
FR 2020131	A	10-07-1970	BE	739506 A	02-03-1970
			DE	1966836 A	04-07-1974
			DE	1948505 A	27-08-1970
			NL	6914865 A	10-04-1970
			CH	530596 A	15-11-1972
			DE	1907923 A	10-09-1970
			FR	2001431 A	26-09-1969
			GB	1249568 A	13-10-1971
EP 2488	A	27-06-1979	AT	356227 B	10-04-1980
			AT	883877 A	15-10-1978
			CA	1116337 A	12-01-1982
			JP	54088994 A	14-07-1979
			SU	1268103 A	30-10-1986
			US	4229331 A	21-10-1980
			YU	285178 A	31-10-1982
WO 9309157	A	13-05-1993	DE	4135571 A	06-05-1993
			BR	9206686 A	24-10-1995
			CA	2121700 A	13-05-1993
			CZ	9401054 A	16-11-1994
			EP	0610450 A	17-08-1994
			HU	68252 A, B	28-06-1995
			JP	7500137 T	05-01-1995
			MX	9205867 A	01-04-1993
			ZA	9208322 A	04-05-1993



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internat. Ies Aktenzeichen

PCT/DE 99/01505

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 6 C08G18/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 08 188 A (ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST) 22. September 1994 (1994-09-22) Seite 6, Zeile 12 - Zeile 23 Seite 4, Zeile 27 - Zeile 40 ----	1,4
X	US 3 639 315 A (RODRIGUEZ) 1. Februar 1972 (1972-02-01) Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 4, Zeile 31; Ansprüche 1-3; Beispiele ----	1-5
X	FR 2 020 131 A (REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE) 10. Juli 1970 (1970-07-10) Seite 1, Zeile 32 -Seite 7, Zeile 20; Anspruch 1; Beispiele 4,23 ----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Aussetzung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

1. November 1999

08/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER suchERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/DE 99/01505

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 002 488 A (VIANOVA KUNSTHARZ) 27. Juni 1979 (1979-06-27) Seite 2, Zeile 22 -Seite 5, Zeile 13; Beispiele ----	1
A	WO 93 09157 A (BAYER) 13. Mai 1993 (1993-05-13) Seite 5, Zeile 22 -Seite 10, Zeile 20 Seite 14, Zeile 32 -Seite 16, Zeile 34 -----	1

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/DE 99/01505

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4308188	A 22-09-1994	EP	0620239 A	19-10-1994
US 3639315	A 01-02-1972		KEINE	
FR 2020131	A 10-07-1970	BE	739506 A	02-03-1970
		DE	1966836 A	04-07-1974
		DE	1948505 A	27-08-1970
		NL	6914865 A	10-04-1970
		CH	530596 A	15-11-1972
		DE	1907923 A	10-09-1970
		FR	2001431 A	26-09-1969
		GB	1249568 A	13-10-1971
EP 2488	A 27-06-1979	AT	356227 B	10-04-1980
		AT	883877 A	15-10-1978
		CA	1116337 A	12-01-1982
		JP	54088994 A	14-07-1979
		SU	1268103 A	30-10-1986
		US	4229331 A	21-10-1980
		YU	285178 A	31-10-1982
WO 9309157	A 13-05-1993	DE	4135571 A	06-05-1993
		BR	9206686 A	24-10-1995
		CA	2121700 A	13-05-1993
		CZ	9401054 A	16-11-1994
		EP	0610450 A	17-08-1994
		HU	68252 A, B	28-06-1995
		JP	7500137 T	05-01-1995
		MX	9205867 A	01-04-1993
		ZA	9208322 A	04-05-1993

